

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 301/04 (2006.01)

C07D 301/32 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02817600.6

[45] 授权公告日 2006年3月29日

[11] 授权公告号 CN 1247557C

[22] 申请日 2002.9.3 [21] 申请号 02817600.6

[30] 优先权

[32] 2001.9.10 [33] US [31] 09/949,603

[86] 国际申请 PCT/US2002/027807 2002.9.3

[87] 国际公布 WO2003/022826 英 2003.3.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.9

[71] 专利权人 科学设计公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 B·比理格 J·曼恩

审查员 谢蓉

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 孙爱

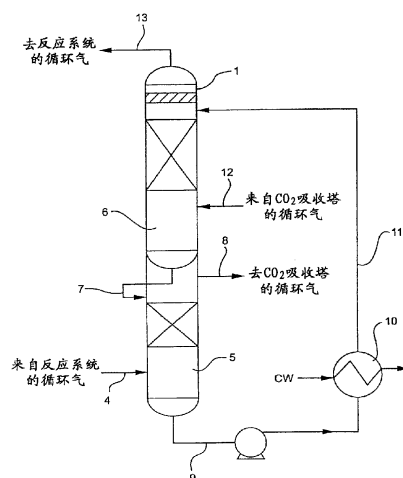
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

[54] 发明名称

热量回收方法

[57] 摘要

本发明提供一种处理来自环氧乙烷反应器的循环气以避免碳酸盐洗涤系统热量损失以及在碳酸盐洗涤操作中形成乙二醇和催化剂被再返回的循环气污染问题的方法。图(1/1)是所申请方法的示意图。



1.在生产环氧乙烷的工艺中热量回收的改进方法，包括将环氧乙烷从循环气中洗出，洗涤后的循环气流与热碳酸盐吸收塔溶液进行接触来吸收  $\text{CO}_2$ ，将  $\text{CO}_2$  吸收步骤后的循环气流再循环到环氧乙烷生产过程，改进之处包括在第一接触步骤中将来自环氧乙烷移出单元的洗涤后循环气流与热的含水液接触，以将循环气加热和从中洗出所含的环氧乙烷，并冷却所述含水液，将加热的循环气送入热碳酸盐吸收步骤来移出  $\text{CO}_2$ ，将来自碳酸盐吸收单元的循环气通过在第二接触步骤中与所述来自第一接触步骤冷却所述含水液之后的含水液进行接触使其冷却并从中移出碳酸盐，将含水液从第二接触步骤送到第一接触步骤，和将冷却后的循环气从第二接触步骤送到环氧乙烷反应单元。

## 热量回收方法

### 技术领域

本发明涉及一种在环氧乙烷工艺过程的二氧化碳脱除系统中进行热量回收的改进方法。

### 背景技术

在诸如通过用分子氧对乙烯氧化来形成环氧乙烷的工艺过程中，氧化过程中还会产生二氧化碳。需要将如此产生的二氧化碳分离出去以避免此类产物的累积。参见 US 3523957。

环氧乙烷反应系统中脱除二氧化碳的步骤通常是在热碳酸盐系统（碳酸钾洗涤系统）中进行的，在通过洗涤塔水洗法将产物环氧乙烷从气体中移出后将所有或部分反应气送入 CO<sub>2</sub> 吸收塔。来自反应系统的移出环氧乙烷后的循环气一般是冷的，因为它的温度为洗涤塔温度，若是洗涤过程后被再压缩的话，或者温度会略高一些。此外，循环气只能在低温下用水饱和。若该气体被直接送入 CO<sub>2</sub> 吸收塔，它将冷却碳酸盐洗涤溶液。因要加热循环气进料以及在 CO<sub>2</sub> 吸收塔较高操作温度下水蒸发来饱和气体而冷却，使碳酸盐溶液的热量有所损失。此热能必须在 CO<sub>2</sub> 系统的汽提（再热器）段得到补偿，用蒸汽加热碳酸盐溶液，将二氧化碳释放到大气中。

除了要加热吸收塔进料气外，还需要将来自吸收塔的气体冷却以便在气体返回环氧乙烷反应系统之前将水移出，因为水对反应系统中的催化剂有害。并且，为避免环氧乙烷催化剂可能被碳酸盐污染，需要将来自吸收塔的气体用水洗涤，以确保不会有碳酸盐被带入反应段。一般来说，气体的冷却过程和洗涤过程是在两个独立操作系统中进行的。冷却过程是在常规热交换器内进行的，洗涤过程是在洗涤塔内进行，气体冷却过程中热量损失于冷却水。

最好能改进这类工艺过程的热量回收经济性，因为一点小的经济

性改进都能给世界级规模的环氧乙烷生产厂商带来很大的成本节约。

### 发明内容

按照本发明，来自环氧乙烷反应系统的循环气流在移出环氧乙烷之后，送入 CO<sub>2</sub> 吸收单元之前，通过与循环水流直接接触进行加热，而该循环水流则是通过与自 CO<sub>2</sub> 吸收单元返回环氧乙烷反应系统的循环气流直接接触而被加热的。按此方式，对在环氧乙烷洗出分离过程中已冷却的循环气在送入热碳酸盐吸收系统之前将其用较高温度的水加热并饱和。使不期望的冷却过程和碳酸盐系统中损失的热量最小化。脱除 CO<sub>2</sub> 后，循环气在返回反应系统之前通过与加热循环气而冷却的循环水流进行接触使其冷却并洗去残留的碳酸盐并降低水含量。CO<sub>2</sub> 吸收塔返回气体中的热量被有效转移到 CO<sub>2</sub> 吸收过程的循环气中。

### 附图说明

附图是一个代表本发明实际过程的示意图。

### 详细描述

图中未示出传统的通过乙烯的分子氧氧化反应生产环氧乙烷的过程或传统的产物环氧乙烷水洗过程。这些都是工业上广泛采用的方法

参照附图，提供一个带有上段 6 和下段 5 的预饱和器 1，各段的结构都适于紧密汽-液接触的条件。优选各段都装有惰性填料以利于汽-液接触。

来自环氧乙烷反应器的循环气经洗涤移出环氧乙烷后经管线 4 导入预饱和器 1 的下段 5。来自洗涤操作单元的经管线 4 导入的循环气相对较冷，例如为 32-50℃。在下段 5 中，循环气与来自上段 6 经管线 7 导入下段 5 的热水流紧密接触。经管线 7 导入下段 5 的水流例如温度在 70-85℃。

循环气流在下段 5 进行与水接触的结果就是被加热到 65-80℃ 且在此温度下用水饱和。此加热的循环气经管线 8 进入传统的热碳酸盐吸收步骤，在此移出乙烯氧化过程中所形成的 CO<sub>2</sub>。由于循环气进入碳酸盐吸收塔之前在预饱和器内被加热，这样就使热碳酸盐料流冷却的量最小化。

接触水流从预饱和器 1 的下段 5 经管线 9 进入冷却器 10, 在其中水流被进一步冷却到例如 40-45℃。冷却的水流经管线 11 进入预饱和器 1 的上段 6, 在此冷却的水流与经管线 12 从热碳酸盐吸收单元返回的循环气紧密接触并使其冷却。

在上段 6 中, 来自吸收塔的循环气被冷却并洗出所含的碳酸盐, 这些碳酸盐若是返回到环氧乙烷反应器内则会对环氧乙烷催化剂有不利影响。

现已被加热到例如 65-85℃ 的接触水流从上段 6 经管线 7 进入下段 5, 如上所述, 在循环气被送入热碳酸盐吸收塔之前将循环气预热。

冷却的循环气, 例如温度为 45-48℃, 所含碳酸盐可忽略且含水量比管线 12 内的料流要低, 经管线 13 再回送到环氧乙烷反应系统。

如附图所描述的本发明实际过程具有若干显著优于传统系统的地方。除了能将来自 CO<sub>2</sub> 吸收塔循环气中的热量回收外, 可将洗涤水速率设定的很高, 使洗涤效果比传统的自由静水洗涤系统要有所改进。此外循环气的压降也比使用热交换器时要低。这将有助于在环氧乙烷反应系统中减少能量需求量。

第二个好处是可将要送到 CO<sub>2</sub> 吸收塔的循环气中的残留环氧乙烷量降低, 这一点对热碳酸盐系统非常重要。一般来说, 当环氧乙烷从循环气中洗出后, 多少还会在气体中留有少量的环氧乙烷。当该气体被送到热碳酸盐系统时, 其中所含的残留环氧乙烷将转化为乙二醇, 这些乙二醇会在料流中积累, 直到从 CO<sub>2</sub> 排放口移出。乙二醇变为一个污染问题且通常一些法规要求要将其脱除。随着送入吸收塔的循环气量的增加, 吸收塔进料中的残留环氧乙烷量降低对维持环氧乙烷系统处于低 CO<sub>2</sub> 水平来说特别重要。例如, 在环氧乙烷反应气中 CO<sub>2</sub> 为 7vol% 的条件下, 仅能有 20% 的循环气送入吸收塔。但当要求维持 1vol% CO<sub>2</sub> 的条件下, 则全部循环气都可送入吸收塔, 若不降低吸收塔进料中的残留环氧乙烷的话, 则会使生成乙二醇的可能性增加 5 倍。

参照附图, 用下面的实施例说明本发明。

### 实施例

在一个产量为 600000MT/YR 的环氧乙烷厂中, 来自反应系统的洗出环氧乙烷后的料流 4 为 13300 kg-mol/hr (低 CO<sub>2</sub> 设计), 典型的组成为 2.2vol%CO<sub>2</sub> 和 0.39vol%的水含量。残留环氧乙烷含量为 30vol ppm。温度为 41℃ 且压力为 20.0 bar。循环水流 7 约为 70400 kg-mol/hr, 温度为 43℃。循环水流离开气体冷却段 6 时被加热到 79.3℃。将此水流在预饱和器 1 的填料段 5 与循环气接触。气体被加热到 77℃ 且液体被冷却到 57℃。约有  $28.2 \times 10^6$  卡热量从液体转移到气体。气体温度升到 77℃ 且水含量升到 2.12 vol%。送入 CO<sub>2</sub> 吸收塔的环氧乙烷含量减少了 60%。

在水从气体加热段 5 返回气体冷却段 6 的顶部之前, 将其泵送到热交换器 10 并在其中冷却到 43℃。在上冷却段中, 水与来自 CO<sub>2</sub> 吸收塔的气体再次在填料段 6 进行接触。来自 CO<sub>2</sub> 吸收塔经管线 12 返回的气体的温度为 98℃ 且水含量为 3.6 vol%。段 6 中的循环水将气体冷却到 45℃, 气体中的水含量降低到 0.49 vol%。除冷却作用外, 循环气还获取了在下段 5 中溶于水的环氧乙烷, 使环氧乙烷的含量从吸收塔返回料流 12 中为零提高到料流 13 中为 17.5 vol%。这样就回收了原进料气中环氧乙烷的 60%。

经管线 13 返回反应系统的循环气在吸收塔内将 CO<sub>2</sub> 含量从原进料气中为 2.1vol%降低到为 1.0 vol%。返回气体的压力为 19.7 bar, 表示总系统的压降仅为 0.3 bar, 在预饱和器内为 0.2 bar。相比起来, 当采用传统的热交换器时压降约 0.6 bar。

在此实施例中, 按照本发明已实现下述目标, 来自 CO<sub>2</sub> 吸收塔的气流 12 中可得热量的 62%被回收并转移到要送入 CO<sub>2</sub> 吸收塔的循环气进料中, CO<sub>2</sub> 吸收塔返回气体经洗涤和冷却来降低其水含量, 送入 CO<sub>2</sub> 吸收塔的进料气中残留环氧乙烷含量降低了 60%, 以低于传统设计的压降实现了这些目标。

在世界级环氧乙烷生产厂商方面, 可获得极大的成本节约。

显然, 附图中所示的在同一预饱和器中的段 5 和段 6 也可分为两个容器或与其它容器如 CO<sub>2</sub> 吸收塔联用。原理是相同的且段 5 和段 6

**按所描述的方式进行操作。**

